

Aus der Poliklinik und Klinik für Zahn-, Mund- und
Kieferkrankheiten der Freien Universität Berlin
(Direktor: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. E. Harndt)

Untersuchungen von vier Silikatzementen
auf Druckfestigkeit und Löslichkeit
nach der F.D.I.-Spezifikation Nr. 5
bei verschiedenem Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
an der
Medizinischen Fakultät der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Eveline Meyer
aus Berlin

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Aus der Poliklinik und Klinik für Zahn-, Mund- und
Kieferkrankheiten der Freien Universität Berlin
(Direktor: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. E. Harndt)

Untersuchungen von vier Silikatzementen
auf Druckfestigkeit und Löslichkeit
nach der F.D.I.-Spezifikation Nr. 5
bei verschiedenem Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
an der
Medizinischen Fakultät der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Eveline Meyer
aus Berlin

Dekan: Prof. Dr. med. Hans Heinz Naumann
Referent: Prof. Dr. med. dent. Karl Eichner
Korreferent: Prof. Dr. med. dent. Hermann Kirsten



Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Freien Universität Berlin

Promoviert am: 15.4.1969

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
A <u>Einleitung</u>	7
B <u>Hauptteil</u>	9
I <u>Literaturübersicht</u>	9
II <u>Untersuchungsmethode</u>	14
III <u>Durchführung der Versuche</u>	16
1. <u>Versuchsvorbereitungen</u>	16
und allgemeine Ergebnisse	18
2. <u>Druckfestigkeit</u>	21
a. Prüfkörperherstellung	23
b. Druckfestigkeitsprüfung	26
c. Ergebnis	28
3. <u>Löslichkeit</u>	30
a. Prüfkörperherstellung	32
b. Löslichkeitsprüfung	33
c. Ergebnis	35
IV <u>Diskussion der Ergebnisse</u>	37
C <u>Zusammenfassung</u>	49
D <u>Literaturnachweis</u>	51
E Lebenslauf	58

=====

A Einleitung

Seit Einführung des Silikatzements in die Zahnheilkunde zu Beginn unseres Jahrhunderts ist dieses Füllungsmaterial ständig verbessert und weiterentwickelt worden.

Als 1938 in den USA durch die American Dental Association eine Spezifikation für Silikatzemente herausgegeben wurde, war dadurch die Richtung, in der Verbesserungen wünschenswert erschienen, bestimmt. Diese Spezifikation stellt eine Prüfvorschrift dar, in der bestimmte Mindestanforderungen von dem Werkstoff erfüllt werden müssen, um in die Liste der anerkannten Materialien aufgenommen zu werden.

1961 wurde die A.D.A.-Spezifikation für Silikatzement von der Fédération Dentaire Internationale (F.D.I.) übernommen.

Die Güte eines zahnärztlichen Zements ist nicht nur von seiner chemischen Zusammensetzung abhängig, sondern auch von seiner Verarbeitung und der Konsistenz des angerührten Materials. Diese wird bestimmt durch das Verhältnis von Pulver zu Flüssigkeit. Nach der F.D.I.-Spezifikation Nr. 5 für Silikatzement ist die Prüfkonsistenz in der sogenannten "Standardkonsistenz" definiert: 0,50 ml einer angerührten Zementmischung müssen 10 Minuten nach Mischungsbeginn unter der Last von 2500 g eine Scheibe von 25 ± 1 mm Durchmesser ergeben. Diese Standardkonsistenz, die am Natio-

nal Bureau of Standards in Washington in Zusammenarbeit mit praktisch tätigen Zahnärzten festgelegt wurde, wird jedoch für den klinischen Gebrauch als zu dünn angesehen. Optimale chemische, mechanische und physikalische Eigenschaften werden beim Silikatzement erst bei Verwendung einer größeren Pulvermenge erreicht, als zur Standardkonsistenz benötigt wird.

In der vorliegenden Arbeit werden in Abhängigkeit von verschiedenen Pulver-Flüssigkeits-Verhältnissen vier bekannte Silikatzemente auf ihre Druckfestigkeit und Löslichkeit untersucht. Es handelt sich um Laborprüfungen, die nach der F.D.I.-Spezifikation Nr. 5 für Silikatzement durchgeführt werden.

Zur Untersuchung gelangten:

Achatit biochromatic	(Vivadent)
Omnifil	(Jota)
M Q	(S.-S.-White)
Super-Syntrex	(De Trey)

Drei der Präparate, unter ihnen ein sogenannter faserarmer Zement (Achatit biochromatic), entsprechen hinsichtlich der Werkstoffprüfung den Forderungen der F.D.I.-Spezifikation; ein Präparat (Omnifil) erfüllt die Spezifikation nicht (43). Omnifil wird vom Hersteller als Universal- bzw. Allzweckzement empfohlen; es ist jedoch zur Zeit im Handel nicht mehr erhältlich.

B Hauptteil

I Literaturübersicht

Der erste "transluzente Zement" aus Phosphorsäure und einem zusammengeschmolzenen und später zermahlenden Gemisch aus 1 Teil Kalk, 3 Teilen Kieselerde und 6 Teilen Tonerde wurde 1878 von FLETCHER hergestellt. Dieser Zement fand aber kaum Verbreitung in der zahnärztlichen Praxis.

ASCHER und STEENBOCK schufen 1903 den Ascher-Zement, der nach anfänglicher Begeisterung bald auf Ablehnung der Zahnärzte stieß, da er sich verfärbte, auflöste und die Pulpa schädigte. Es folgten verbesserte Silikatzemente, wie S.-S.-White-Zement, De Trey's Synthetic und andere Fabrikate. Durch Forschung und Weiterentwicklung wurde versucht, die Nachteile des Materials zu vermindern. Entsprechend groß ist die Literatur über Silikatzemente.

Besonders die Frage der Löslichkeit wurde immer wieder diskutiert.

1916 veröffentlichte VOELKER (bei 34) seine Arbeit über die Löslichkeit pulverisierten Silikatzements in aqua dest. und in Milchsäurelösung. Er stellte fest, daß sich Silikat-zement in Säure schneller als in Wasser zersetzt.

ROSTHJ (bei 34) testete 1929 Silikatprüfkörper in 2%iger Milchsäure- und Essigsäurelösung und fand eine größere Löslichkeit in Milchsäure.

NAESLUND (bei 34) verglich 1934 die Löslichkeit von Silikat- und Schmelzstückchen in verschiedenen Medien. In Wein, Fruchtsaft und saurer Milch erwies sich der Schmelz als be-

ständiger.

DOMIN (6) stellte 1938 bei Silikatzementen eine höhere Säurelöslichkeit gegenüber der Alkalilöslichkeit fest.

DAUSCH (4) fand 1940 eine Erhöhung der Löslichkeit bei frühzeitigem Wasserzutritt und empfahl, die Silikatfüllung durch Lack vor Feuchtigkeit zu schützen.

PAFFENBARGER, SCHOONOVER und SOUDER (34) faßten 1938 zum ersten Mal alle Erkenntnisse über Silikatzemente zusammen und entwickelten die erste Spezifikation.

NORMAN, SWARTZ und PHILLIPS (30,31,32) untersuchten 1957, 1959, 1963 die Löslichkeit in Säuren, Basen und aqua dest. über ein Zeitintervall von 28 Tagen. Sie stellten fest, daß die Löslichkeit der Silikatzemente in Zitronensäure weiter zunahm, während sie in den anderen Medien nach dem 2. oder 3. Tag geringer wurde.

1968 fanden EICHNER, LAUTENSCHLAGER und VON RADNOTH (14), daß die Löslichkeit der Zemente durch eine mathematische Gleichung definiert werden kann: Die Löslichkeit ist eine Funktion der Zeit. Außerdem konnten sie nachweisen, daß eine Vergrößerung der Prüfkörperoberfläche durch andere Formgebung bei gleichem Volumen keinen Löslichkeitsanstieg ergibt.

Viele Untersuchungen befassen sich mit der Frage, wie die Löslichkeit der Silikatzemente zu reduzieren sei.

MANLY, BAKER, MILLER, WELCH (28) erforschten 1951, daß nur eine geringe Variationsbreite in der Zusammensetzung von CaO , SiO_2 und Al_2O_3 besteht, da sonst keine klaren Mischun-

gen und keine annehmbaren Abbindezeiten zu erhalten sind. Zusätze von Treibmittel und Glyzerin wie Diamantpulver (DOMIN,6) und Durosirn (DAUSCH,4) wurden erprobt. Jedoch gingen die Verbesserungen einer Materialeigenschaft meistens auf Kosten der anderen.

So konnten 1958 BRAUER, WHITE und BURNS (3) durch Zugabe von Silikon R-23 die Löslichkeit bei 23-stündiger bzw. 7-tägiger Lagerung in aqua dest. um 20 % senken, gleichzeitig nahm jedoch die Druckfestigkeit ab.

KNAPPWOST (25) 1954, HATTEMER (18) 1957, SCHNELL (39) 1957, DRESSLER (7) 1964, RIETHE und SCHULZ (38) 1965 und FRITZ und KETTERL (16) 1966 untersuchten die Eigenschaften der mit Glasfasern angereicherten Silikatzemente. Zwar konnte die Schlagbiegefestigkeit erhöht werden, auf Löslichkeit und Druckfestigkeit hatte der Faserzusatz jedoch keinen Einfluß. SCHNELL (39) fand die Druckfestigkeit bei faserarmierten Zementen etwas reduziert.

Daß eine große Streuung im Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis auch eine große Streuung in der Güte der Füllungen mit sich bringt, gab PAFFENBARGER (35) 1940 zu bedenken.

WEIKART (44) stellte 1949 fest, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften (besonders Festigkeit und Löslichkeit) von der Konsistenz des angemischten Zements weitgehend abhängig sind. NEUKOMM (29) kam 1953 zu demselben Ergebnis.

DREYER-JØRGENSENS (9) grundlegende Untersuchungen ergaben

1963, daß eine Erhöhung des Pulveranteils in der Zementmischung eine Reduzierung der Löslichkeit bewirkt. Auch DOLDER (5) 1957 und KETTERL (21) 1961 hatten darauf hingewiesen.

KIRSCHSIEPER (23) vertrat 1951 die Ansicht, daß sich die Druckfestigkeit der Silikatzeemente mit Zunahme des Pulvergehalts erhöht. Parallel wirke sich der vermehrte bzw. verminderte Pulvergehalt auch auf die Löslichkeit aus, jedoch in weit schwächerem Maße als bei der Druckfestigkeit.

Zur Frage der Prüfungsvorschriften, die für zahnärztliche Werkstoffe in Frage kommen sollen, liegen kritische Betrachtungen von vielen Autoren vor.

EICHNER (11) 1965 betont die Wichtigkeit der zahnärztlichen Werkstoffprüfung.

KIMMEL (22) 1966 begrüßt die Zusammenarbeit der F.D.I. mit der ISO-Kommission.

KIRSCHSIEPER (23) 1951 übt Kritik an dem Begriff der Standardkonsistenz und ihrer Bestimmung.

VIOHL (41) 1967 hält die F.D.I.-Spezifikationen für die geeignetsten Prüfungsvorschriften, die für zahnärztliche Werkstoffe vorhanden sind.

REHBERG (37) schreibt 1968, daß eine werkstoffkundliche Qualitätsbeurteilung im Hinblick auf die Klinik erst erfolgreich durchzuführen ist, wenn alle beeinflussenden klinischen Faktoren genügend bekannt und im Test reproduzierbar sind.

Ähnlich äußert sich HENNICKE (19) 1960. Er weist auf die notwendige Koordination zwischen Experiment und Praxis bei

der Auswertung der Testergebnisse hin, damit die Werkstoff-Forschung nicht Selbstzweck werde und den Kontakt zu praktischen Gegebenheiten verliere.

II Untersuchungsmethode

Werkstoffkundliche Untersuchungen eines zahnärztlichen Materials können sowohl in Form von Laborprüfungen, als auch im klinischen Test an einer ausreichend großen Zahl von Patienten durchgeführt werden. Jede Werkstoffprüfung wird im Hinblick auf eine optimale Verbesserung der Materialeigenschaften unternommen und soll dem Patienten eine dem wissenschaftlichen Erkenntnisstand angepaßte zahnärztliche Versorgung gewährleisten.

Klinische Tests wären also, da sie den realen Bedingungen entsprechen, vorzuziehen. Sie bringen jedoch, bedingt durch die biologische Individualität der Probanden, eine große Zahl von Variablen in den Versuch, die eine exakte Beantwortung der Fragestellung nur selten gestatten.

Ergebnisse aus Laborexperimenten sind dagegen nur bedingt auf klinische Verhältnisse zu übertragen. Sie haben aber den großen Vorteil, daß sie bei festgelegten Versuchsbedingungen jederzeit reproduzierbar und mit anderen Veröffentlichungen vergleichbar sind.

Für Materialprüfungen, die durch die wachsende Zahl von zahnärztlichen Werkstoffen gefordert werden, stellen Laboruntersuchungen die Methode der Wahl dar. Seit zahnärztliche Materialien untersucht werden, sind viele Prüfverfahren entwickelt und angewandt worden. Druckfestigkeits- und Löslichkeitsprüfungen von Silikatzementen, mit denen

sich die vorliegende Arbeit beschäftigt, wurden nach den verschiedenen Methoden durchgeführt. Härteprüfungen nach dem Kugeldruckverfahren von Brinell, dem Pyramidenmeßverfahren nach Vickers und dem Meßverfahren von Knoop mit einer abgewandelten Vickers-Pyramide stehen als Prüfmethode zur Verfügung.

Die Löslichkeit der Silikatzemente wurde in aqua dest., in Milchsäure-, Essigsäure-, Zitronensäure-, in Calberla'scher Lösung und im alkalischen Milieu untersucht. Die Versuche erstreckten sich über die Dauer von einem Tag bis zu vier Wochen. Das die Prüfkörper umgebende flüssige Medium war teils ruhend, teils bewegt, wurde nicht ausgewechselt oder täglich erneuert. Auch die Berechnung der Löslichkeit variierte. Sie wurde sowohl aus dem in Lösung gegangenen Anteil nach Verdampfen des Lösungsmittels, als auch durch Wiegen des Prüfkörpers selbst berechnet.

Schon anhand dieser kurzen Übersicht zeigt sich die Unmöglichkeit, auf so verschiedene Weise erhaltene Versuchsergebnisse miteinander zu vergleichen und in Beziehung zu setzen. Es sollte angestrebt werden, Materialprüfungen nach einheitlichen Richtlinien durchzuführen. Die in dieser Arbeit niedergelegten Untersuchungen wurden daher nach der F.D.I.-Spezifikation Nr. 5 unternommen, die als geeignetste Prüfungsvorschrift für Silikatzemente anzusehen ist.

III Durchführung der Versuche

1. Versuchsvorbereitungen

Entsprechend der F.D.I.-Spezifikation Nr. 5 stammte das zur Versuchsausführung notwendige Material aus dem Dentalhandel.

Nach Prüfung des Pulvers auf Verunreinigungen wurde der Inhalt der einzelnen Pulverfläschchen in ein viereckiges Plastikgefäß von 2 Liter Fassungsvermögen mit gut dichtendem Verschuß entleert. Dieses Gefäß rotierte während 2 Stunden um seine kleinere Achse mit einer Geschwindigkeit von 25 Umdrehungen pro Minute.

Die Flüssigkeiten wurden, nachdem sie mit dem unbewaffneten Auge auf Klarheit und Ablagerungsfreiheit untersucht worden waren, aus den Fläschchen jeweils in 250 ml fassende, mit einem Glasstöpsel verschließbare Flaschen entleert. Die Aufbewahrung der gut verschlossenen Pulvergefäße und Flüssigkeitsflaschen erfolgte bei Raumtemperatur.

Der Arbeitsraum, in dem die Untersuchungen durchgeführt wurden, hatte eine ständige Temperatur von $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ und eine relative Feuchte von $60 \pm 5\%$. Die besonders für die Herstellung der Prüfkörper wichtigen Werte lauten nach Spezifikation $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ und 55 bis 75 % relative Luftfeuchtigkeit. Temperatur und Feuchtigkeit konnten ständig auf dem Thermohygrographen kontrolliert werden.

Alle zur Durchführung der Versuche nötigen Materialien und Geräte, wie Silikatzementpulver und -flüssigkeiten, Anrührplatten, Achatspatel, Prüfkörperformen etc. wurden ständig in diesem klimatisierten Raum aufbewahrt.

Die praktische Untersuchung begann mit Vorversuchen. Danach wurde die Standardkonsistenz der vier zu untersuchenden Silikatzemente bestimmt. Eine auf 0,01 g genau abgewogene Pulvermenge mußte nach Vorschrift mit 0,40 ml Flüssigkeit vermischt werden. 0,50 ml der angerührten Masse wurden in ein Glasröhrchen von 10 mm Durchmesser (lichte Weite) gefüllt und durch Kolbendruck auf eine Glasplatte entleert. Eine 20 g schwere Glasplatte, 2 Minuten nach Mischungsbeginn auf den Zement gelegt, ergab zusammen mit dem Gewicht des Prüfapparates eine Belastung von 2500 g. Zehn Minuten nach Mischungsbeginn erfolgte die Messung des Durchmessers der entstandenen Zementscheibe. Ergab sich ein Wert von mehr als 25 ± 1 mm, so war die Konsistenz zu dünn und der Versuch mußte mit einer größeren Pulvermenge wiederholt werden. War die Standardkonsistenz gefunden, d.h. diejenige Pulvermenge, die mit 0,40 ml Flüssigkeit angerührt, bei Belastung mit 2500 g eine Scheibe von 25 ± 1 mm Durchmesser ergab, so wurde der Versuch zur Kontrolle noch zweimal wiederholt. Als Standardkonsistenz ergaben sich für die einzelnen Fabrikate folgende Werte:

Achatit biochromatic:	1,55 g
M Q	: 1,45 g
Omnifil	: 1,10 g
Super-Syntrex ...	: 1,55 g

Allgemeine Ergebnisse

Alle Pulver waren feinkörnig. Achatit biochromatic erschien durch den Faserzusatz aufgelockert, Omnifil war etwas klumpig. Mit Ausnahme von Omnifil, dessen Flüssigkeit das Pulver beim Einspateln wenig zu benetzen schien, ließen sich die Fabrikate leicht mit den Flüssigkeiten vermischen. Beim Anmischen ergab sich, daß die in der F.D.I.-Spezifikation Nr. 5 angegebene Standardkonsistenz durchaus eine praxisübliche Mischung ist. Dabei fiel jedoch auf, daß die vier Zemente unterschiedliche Plastizitäten besaßen. Achatit biochromatic und MQ hatten eine verwendbare, teigige Konsistenz, während Omnifil und Super-Syntrex dünner erschienen. Die Standardkonsistenz ließ sich nicht immer mit den in der Gebrauchsanweisung empfohlenen Pulvermengen erreichen (Tabelle 1). Nur bei MQ und Super-Syntrex stimmten die Mengen überein.

Die verschiedenen Konsistenzen wurden jeweils durch Erhöhen bzw. Verringern des Pulveranteils um 0,05 g hergestellt. Entsprechend dem Leitsatz, möglichst viel Pulver in die Flüssigkeit einzubringen, konnte bei allen vier Zementen mehr Pulver in 0,40 ml Flüssigkeit gemischt werden, als es der Standardkonsistenz entsprach. Diese teigig-festen Mischungen sind als optimal anzusehen (Optimum, Tab. 1).

Es lassen sich mit unterschiedlichen Pulvermengen Mischungen herstellen, die von teigig-fest bis teigig-fließend variieren, jedoch noch als klinisch verwendbar erscheinen. Diese Pulvermengen sind ebenfalls in der Tabelle als Maxi-

mal- bzw. Minimalwert aufgeführt.

Mit einigem Geschick lassen sich noch dickere Mischungen herstellen; sie werden jedoch bröcklig-trocken und ergeben kein homogenes Gemisch. Dünnere Mischungen aus geringerer Pulvermenge als bei den Minimalwerten angegeben führen zu teigig-tropfenden Konsistenzen, die klinisch nicht anwendbar sind.

Aus der Tabelle sind die in der Gebrauchsanweisung empfohlenen und die gefundenen Optimalwerte zu entnehmen.

Die für Omnifil in der Gebrauchsanweisung angegebene Pulvermenge entspricht etwa der optimalen Mischung, die für Achatit biochromatic empfohlene ergibt eine viel zu bröcklig-trockene Mischung, während bei MQ und Super-Syntrex der Optimalwert über der empfohlenen Pulvermenge liegt.

Tabelle 1

Pulvermengen für 0,40 ml Flüssigkeit bei Standardkonsistenz, Konsistenz nach Gebrauchsanweisung, optimal dicker Mischung, maximal dicker und minimal dicker Mischung

	Achatit biocromatic	M Q	Omnifil	Super-Syntrex
Standardkonsistenz	1,55 g	1,45 g	1,10 g	1,55 g
Nach Gebrauchsanweisung	1,80 g	1,40 g bis 1,45 g	1,32 g bis 1,36 g	1,45 g bis 1,65 g
Optimum	1,60 g	1,60 g	1,30 g	1,60 g
Maximum	1,70 g	1,75 g	1,40 g	1,70 g
Minimum	1,30 g	1,30 g	1,05 g	1,35 g

2. Druckfestigkeit

In Bezug auf ihre Festigkeit gehören die Zemente zu den am wenigsten widerstandsfähigen zahnärztlichen Füllungsmaterialien. Das hat seine Ursache in der heterogenen Struktur des abgebundenen Zements (33, 40).

Das Kieselsäuregel besitzt eine geringere Festigkeit als die nur angelösten Pulverteilchen. Je geringer der Gel-Anteil einer Zementmischung ist, desto näher liegen die teilweise gelösten Pulverkörner beieinander, und es resultiert eine höhere Festigkeit (38), die nach der Spezifikation als Druckfestigkeit gemessen wird. Sie gestattet eine Aussage über das Verhalten der Zemente gegenüber Kaukräften (1). Da Silikatzemente, die von allen Zementen die größte Festigkeit besitzen, fast ausschließlich für Füllungen im Frontzahnbereich verwandt werden, sind sie meistens keinem Kaudruck ausgesetzt. Anders ist es bei Füllungen der Black-Klasse IV. Bei Verlust der Schneidekante durch Karies oder Trauma ist Silikatzement zum Eckenaufbau ungeeignet, da es nach kurzer Zeit des Gebrauchs ausbröckelt. Auch die Erhöhung der geforderten Druckfestigkeit in der Spezifikation von anfänglich 1260 kp/cm^2 auf 1700 kp/cm^2 hat daran nichts ändern können (12). Die auf Ecken- oder Schneidekantenersatz aus Silikatzement wirksame Kaukraft steigert sich nicht kontinuierlich wie beim Druckversuch, sondern ist eine plötzlich einwirkende Kraft. Daher ist ein Schlagbiegeversuch eher geeignet, die klinischen Gegebenheiten im Labortest zu imitieren (45).

Durch Herstellung sogenannter faserarmierter Zemente sollte die Indikation für Silikatzemente auf Kantenaufbauten erweitert werden. Bei diesen Zementen werden bis zu 10 Gewichtsprozent Glasfasern von 2 bis 3 mm Länge und 10 μ Dicke dem Pulver beigegeben. Diese Fasern nehmen bei Zugbeanspruchung die Kräfte auf, so daß der Bruch erst dann erfolgt, wenn die Druckfestigkeit der Fasern überschritten wird (12, 16).

Bei bestimmten mechanischen Prüfungen sind die faserarmierten oder Gitterzemente den gewöhnlichen Silikatzementen überlegen; so bei Zugfestigkeit, Torsion, sowie im Kugelfall- und Pendelschlagversuch. (16)

Dennoch konnte im klinischen Gebrauch keine eindeutige Überlegenheit festgestellt werden, so daß auch heute noch Silikatzemente für Ecken- und Kantenaufbauten nicht geeignet sind (12, 16).

a. Prüfkörperherstellung

Die Prüfkörper zur Messung der Druckfestigkeit sollen, laut Spezifikation, eine Höhe von 12 mm und einen Durchmesser von 6 mm aufweisen. Es wurden runde Stahlformen von 12 mm Höhe und 24 mm Außendurchmesser verwandt, durch deren Mitte sich eine Öffnung von 6 mm lichter Weite zog. Von Zeit zu Zeit wurden diese Formen mit der Mikrometerschraube auf ihre korrekte Höhe geprüft, da sich ein Abrieb durch das Schleifen mit Silizium-Karbid-Pulver hätte ergeben können. Auch der Durchmesser der Öffnung wurde auf beiden Seiten der Stahlformen optisch mit dem Meßmikroskop gemessen, der Rand auf Beschädigungen hin kontrolliert und nicht mehr einwandfreie Formen von der Prüfkörperherstellung ausgeschlossen.

Die gereinigten Stahlformen wurden zweimal mit einer 3 %-igen Lösung von mikrokristallinem Wachs in Benzol isoliert, um die Prüfkörper leicht aus der Form entfernen zu können. War auf die Oberfläche der Stahlform etwas Wachslösung gelangt, wurde sie nach dem Erstarren mit einer Rasierklinge entfernt.

Die Herstellung der für die Prüfkörper benötigten Zementmasse hatte entsprechend der Spezifikation nach einem genau festgelegten Anrührmodus zu erfolgen:

Die auf einer Waage auf $\pm 0,01$ g genau abgewogene Pulvermenge wurde auf eine dicke, etwa 15 cm lange und 7,5 cm breite Glasplatte gegeben, mit einem sauberen Achatspatel in zwei Teile geteilt und die zweite Hälfte noch einmal halbiert, so daß sich auf der Glasplatte eine Hälfte

und zwei Viertel befanden. Nun wurden mit einer graduierten Glasspritze 0,40 ml Flüssigkeit auf die Anrührplatte gegeben. Mit einer Stoppuhr ließ sich das Anmischen überwachen. In den ersten 15 Sekunden war die Hälfte der gesamten Pulvermenge in die Flüssigkeit einzubringen und zu einer homogenen Masse durchzuspateln. In den nächsten 15 Sekunden sollte die Hälfte der Restmenge zugegeben werden, während das letzte Viertel in weiteren 15 Sekunden einzumischen war. Die bis zu einer Minute verbleibenden 15 Sekunden wurden zu einem kräftigen Durchspateln der gesamten Masse verwandt. Sie sollte nach Beendigung des Anmischens homogen sein; keine Pulver- oder Flüssigkeitsreste durften auf der Glasplatte verbleiben. Der Achatspatel war nicht kreisförmig über die Platte zu bewegen, sondern linear. Jede Streichbewegung sollte dabei über die Hälfte der Mischfläche der Glasplatte geführt werden.

Die so gewonnene Zementmasse wurde in die vorbereitete Stahlform gefüllt und oben und unten mit je einer kleinen Glasplatte abgedeckt. Eine Schraubzwinge hielt Glasplatten und Form fest zusammen. Drei Minuten nach Mischungsbeginn kamen Form und Zwingen für eine Stunde in einen Raum von 37° C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Da die oberen und unteren Flächen der Druckfestigkeitskörper planparallel zueinander und rechtwinklig zur Zylinderachse sein mußten, erfolgte ein Planschleifen der Zylinderenden mit Silizium-Karbid-Pulver von 200 mesh (das entspricht einer Korngröße von 75 μ) und Wasser auf einer Glasplatte. Dazu wurden die Formen mit den Prüfkörpern über die Platte mit dem Schleifmittel hin- und herbewegt, wobei jeweils nach

einigen Strichen mit den Formen eine Vierteldrehung auszuführen war. Mit Hilfe einer Schraubvorrichtung ließen sich die Prüfkörper aus der Form herauspressen. Sie kamen dann für 23 Stunden in ein Gefäß mit destilliertem Wasser von 37° C. 24 Stunden nach dem Mischungsbeginn erfolgte die Druckfestigkeitsbestimmung.

b. Druckfestigkeitsprüfung

Die Bestimmung der Druckfestigkeit der vier Silikatzemente bei verschiedenem Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis konnte in der BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung) durchgeführt werden. Im Labor für mechanisch-technologische Prüfung der Metalle befand sich eine Universalprüfmaschine, die die zur Versuchsdurchführung nötige und kontinuierliche Belastung gestattete.

Jeder der 24 Stunden alten Prüfkörper wurde vor Versuchsbeginn mit einer Mikrometerschraube auf seinen Durchmesser geprüft. Die Werte dreier Silikatzemente variierten bei allen Pulver-Flüssigkeits-Verhältnissen von 5,98 bis 6,01 mm. Omnifil zeigte jedoch schon bei Standardkonsistenz (1,10 g) einen Durchmesser von 6,04 bis 6,06 mm, der sich bei dünneren Mischungen kontinuierlich auf 6,10 mm, 6,18 mm und schließlich bei 0,70 g Pulver pro 0,40 ml Flüssigkeit auf 6,35 mm vergrößerte. Die Omnifil-Prüfkörper wiesen bei Standardkonsistenz Längsspalten auf, die sich bei abnehmender Pulverkonzentration verbreiterten. Bei einer Pulvermenge von 0,70 g : 0,40 ml Flüssigkeit waren manche Prüfkörper schon bei Lagerung im destillierten Wasser von 37° C in Längsspalten zerbrochen. Es konnte beobachtet werden, daß auf dieser Spaltbildung und entsprechender Wasseraufnahme die Vergrößerung des Testkörperdurchmessers beruht. Alle Prüfkörper, die Mängel aufwiesen, wie Blasen an der Oberfläche oder abgeplatzte Kanten durch das Herausdrücken aus der Form, wurden von der Druckfestigkeitsprüfung ausgeschlossen.

Zur Druckfestigkeitsprüfung wurde je ein 0,5 mm dickes

Stückchen Löschpapier mit destilliertem Wasser angefeuchtet und zwischen die Enden des Prüfkörpers und die Platten der Universalprüfmaschine gelegt. Der Prüfkörper erfuhr nun eine steigende Belastung von 225 kp/min. Die Druckübertragung erfolgte durch Handbetrieb, innerhalb von 5 Sekunden wurde die Belastung um ca. 20 kp gesteigert. Während der Versuchsdauer mußte der Prüfkörper mit einer Tropfpipette feucht gehalten werden, die mit destilliertem Wasser gefüllt war.

Nach Bruch des Prüfkörpers konnte mit Hilfe eines Schleppzeigers der Wert der maximal tolerierten Last abgelesen werden. Die Gestalt der Prüfkörperbruchstücke richtete sich nach der Konsistenz des Zements. Bei Standardkonsistenz und allen festeren Mischungen entstanden von beiden Seiten her bei Belastungssteigerung Brüche in Form von Druckkegeln. Die mit geringeren Pulvermengen hergestellten Prüfkörper wurden zu vielen schmalen Längs-Bruchstücken zerdrückt. Omnifil macht auch hier eine Ausnahme. Schon bei einer über der Standardkonsistenz liegenden Pulvermenge, nämlich bei 1,25 g und auch bei allen darunter liegenden Konsistenzen brachen die Prüfkörper in langen, zur Achse parallelen Splittern.

Der Wert der Druckfestigkeit in kp/cm^2 ergibt sich für die einzelnen Pulver-Flüssigkeits-Verhältnisse aus der Bruchlast der Prüfkörper umgerechnet auf 1 cm^2 Oberfläche. Er stellt das arithmetische Mittel aus einer Serie von 5 Prüfkörpern dar. Abweichend von der Spezifikation wurden immer alle 5 Prüfkörper einer Serie zum arithmetischen Mittel zusammengefaßt, also unabhängig von der Streuung.

c. Ergebnis

Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfungen können aus der graphischen Darstellung, Abbildung 1, entnommen werden. Die Konsistenzen der angerührten Zemente wurden jeweils durch Zugabe bzw. Abzug von 0,05 g Pulver verändert, die oberen und unteren Grenzen waren durch die Verarbeitungsmöglichkeit gesetzt. Als dünnste Konsistenz wurde dasjenige Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis gewählt, mit dem noch ein Prüfkörper hergestellt werden konnte, der nicht schon beim Herausdrücken aus der Form zerbrach. Die maximale Pulvermenge, die in die Flüssigkeit gegeben wurde, mußte noch die Herstellung eines homogenen Prüfkörpers erlauben.

Achatit biochromatic, MQ und Super-Syntrex entsprechen in ihren Standardkonsistenzen der Spezifikation, der Wert von Omnifil bleibt um ca. 360 kp/cm^2 hinter dem geforderten Minimalwert von 1700 kp/cm^2 zurück.

Die graphische Darstellung zeigt jedoch bei allen vier Materialien die gleiche Tendenz: ein kontinuierliches Ansteigen der Kurve bei zunehmendem Pulveranteil, ein relatives Verharren um Maximalwerte und einen raschen Abfall auf niedrige Druckfestigkeiten.

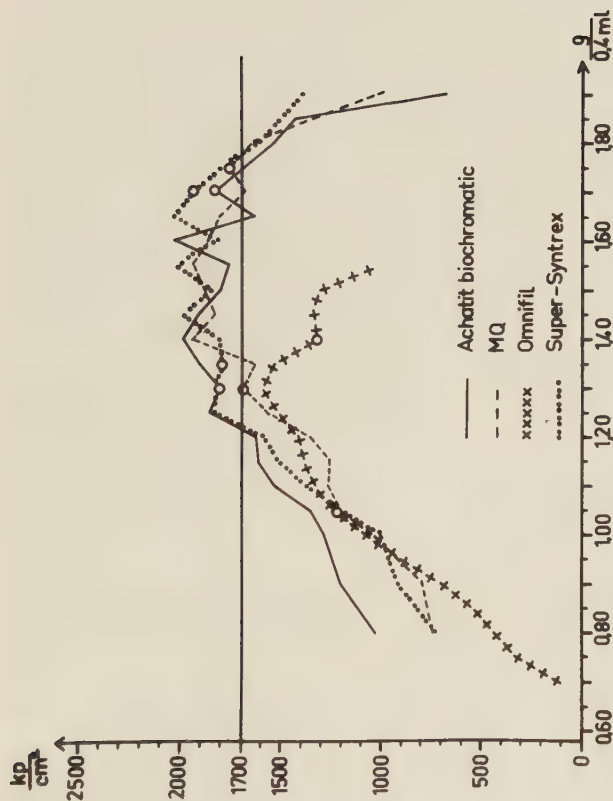


Abb. 1

Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis
(Mindestanforderung nach F.D.I.-Spezifikation Nr.5: 1700 $\frac{\text{kp}}{\text{cm}^2}$)
o—o = Bereich der klinisch verwendbaren Konsistenzen
(Minimal- und Maximalwert)

3. Löslichkeit

Ein wesentlicher Nachteil der Silikatzemente ist ihre Löslichkeit. Sie gilt als Hauptursache für die begrenzte Haltbarkeit der Silikatfüllungen im Munde, die mit 3 bis 4 Jahren angegeben wird (13, 27, 35). Daher sprechen manche Autoren von Silikatfüllungen als temporären Füllungen im Gegensatz zu permanenten wie Amalgam- oder Gußfüllungen (27). Die maximale Löslichkeit von 2 %, die nach der ersten A.D.A.-Spezifikation von 1938 nicht überschritten werden durfte, wurde 1950 auf 1,4 % und später auf 1 % herabgesetzt (34, 36); ein deutlicher Hinweis, daß wohlgerade auf dem Gebiet der Löslichkeit durch Verbesserung der Silikatzemente Fortschritte erzielt werden konnten. Dennoch bleibt die Auflösung, das Auswaschen der Silikatfüllungen durch den Speichel, auch bei den heutigen Fabrikaten der wesentlichste Nachteil. Die Tatsache, daß einige Silikatfüllungen nur ein paar Wochen Lebensdauer hatten, andere dagegen viele Jahre einwandfrei blieben (34), weist auf die Löslichkeit als komplexen Vorgang hin. Zu den Faktoren, die die Löslichkeit beeinflussen, gehören:

Chemische Zusammensetzung des Silikatzements,
Art der Verarbeitung,
Art und Konzentration der lösenden Flüssigkeit,
Einwirkungszeit der lösenden Flüssigkeit,
Temperatur der lösenden Flüssigkeit,
Ruhe oder Bewegung der lösenden Flüssigkeit,
Konzentration der gelösten Anteile in der lösenden Flüssigkeit,
Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis des Zements (14).

Die Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten dieser Faktoren erklärt das variable Löslichkeitsverhalten der Silikatzeimente im Munde. Um die Vorgänge, die sich bei der Auflösung einer Silikatfüllung abspielen, zu verstehen, muß hier kurz auf die Struktur des Silikatzeiments eingegangen werden. Die genaue chemische Reaktion, die beim Vermischen von Pulver und Flüssigkeit abläuft, ist nicht bekannt. Die in der Flüssigkeit enthaltene Phosphorsäure löst die Pulverpartikel, die zum größten Teil Al_2O_3 und SiO_2 enthalten, oberflächlich an und es entstehen Aluminiumphosphat und Kieselsäure. Letztere kondensiert sich und zerfällt unter Wasseraustritt in Siliziumdioxid, das sich in Form winziger Kristalle zusammenlagert und ein räumliches Netzwerk bildet. Dieses Gitter aus Quarzkristallen schließt Kondenswasser aus der Kieselsäure ein, es entsteht ein sogenanntes Gel (25). In diesem Gel, das wie eine Kittsubstanz wirkt, sind 60 bis 75 % der Pulvermasse ungelöst enthalten (27,33). Es schließt außerdem noch das Reaktionsprodukt Aluminiumphosphat ein. Dieses wird bei Lagerung in einem flüssigen Medium herausgelöst (25).

Der Lösungsprozeß besteht sowohl aus Diffusion des gelösten Materials aus dem Inneren des Zements in das Lösungsmittel, als auch aus Erosion. Kleine Partikel brechen ab und werden fortgeschwemmt (14). Daher finden sich außer Aluminium und Phosphor auch die anderen Bestandteile des Silikatzeiments, nämlich Silizium, Magnesium, Calcium, Zink und Fluor im Lösungsmittel (30). Die eigentliche Löslichkeit beruht auf der Zerstörung der Gel-Matrix. Je weniger Gel-Matrix daher im abgebundenen Zement vorhanden ist, umso geringer muß die

Löslichkeit sein. Das Einmischen eines vermehrten Pulveranteils in eine gegebene Flüssigkeitsmenge bewirkt eine Reduzierung der Gel-Matrix.

In den folgenden Untersuchungen wird versucht, diese Behauptung zu untermauern. Als Lösungsmittel dient, entsprechend der Spezifikation, destilliertes Wasser.

a. Prüfkörperherstellung

Das Anmischen des Zementbreies in den verschiedenen Konsistenzen erfolgte nach der Methode, wie in Kapitel III 2a beschrieben. Eine Serie jeder zu prüfenden Konsistenz bestand jeweils aus vier Prüfkörpern. Die angerührte Masse wurde in einen Ring aus rostfreiem Stahl von 1,5 mm Höhe und 20 mm innerem Durchmesser mit spaltförmiger Öffnung gefüllt. Der Ring lag dabei auf einer kleinen mit Polyäthylenfolie beklebten Glasplatte. Ein auf 0,1 mg abgewogener weicher Stahldraht von 0,15 mm Stärke und genügender Länge zum Befestigen wurde in den noch weichen Zement eingebracht, der Ring mit einer zweiten, mit Folie beklebten Glasplatte bedeckt und das Ganze mit einer Schraubzwinge zusammengehalten. Drei Minuten nach Mischungsbeginn kamen die Zwingen mit Ring und Glasplatten in eine Klimakammer von 37° C und 100 % relativer Feuchte. Nach einer Stunde wurden die scheibenförmigen Prüfkörper aus dem Ring entfernt. Das geschah durch Einführen der Schneide eines Wachsmessers in die spaltförmige Ringöffnung und leichtes Aufspreizen der Form. Schwierigkeiten gab es nur bei den sehr dünnen Konsistenzen (0,70 g und 0,80 g Pulver), bei denen manchmal ein Prüfkör-

per zerbrach. Besonders Omnifil zeichnete sich durch starkes Anhaften an der Ringinnenseite aus; es ließ sich daher schwer aus dem Ring entfernen.

b. Löslichkeitsprüfung

Zur Löslichkeitsprüfung jeder verschiedenen Konsistenz wurden zwei Wägegläschen benötigt. Diese Gläschen hatten ein Fassungsvermögen von 50 ml und konnten mit einem eingeschliffenen Deckel verschlossen werden. Vor Versuchsbeginn waren sie sorgfältig gereinigt, mit destilliertem Wasser und Azeton abgespült und im Trockenofen bei 150°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden. Dazu wurden sie nach je 24 Stunden aus dem Trockenofen genommen und zum Abkühlen auf Raumtemperatur in einen Exsikkator gebracht. Nach einer Stunde erfolgte die Wägung der Gläschen mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Glas und Deckel waren mit Nummern versehen, um ein Verwechseln der Deckel auszuschließen. Diese Wägung wurde täglich, 6 Tage lang, durchgeführt. Das geringste Gewicht galt als Ausgangswert des leeren Gläschens. Sowohl bei diesen Wägungen als auch bei dem eigentlichen Versuch wurde jedes Berühren der Gläschen mit den Händen vermieden, um das Gewicht weder durch Fett- noch durch Schweißspuren zu beeinflussen. Zwei nur zu diesem Zweck reservierte Tiegelfzangen dienten zum Transport und zu den übrigen Verrichtungen.

Je zwei der vier hergestellten Prüfkörper wurden so in die Gläschen eingehängt, daß das umgebogene Drahtende über den Rand des Glases herabhing und sich durch Aufsetzen des Dek-

kels festklemmte. Dann wurden Gläschen, Deckel und Prüfkörper zusammen gewogen. Anschließend wurden je 50 ml destilliertes Wasser in die Wägegläschen eingefüllt, so daß die Prüfkörper darin eintauchten. Für die Dauer von 23 Stunden standen die Gläschen in einem Brutschrank von 37° C. Danach wurden die Prüfkörper aus den Gläschen entfernt und das Wasser bei einer Temperatur von knapp 100° C verdampft. Bei 150° C trockneten die Gläschen dann wieder bis zur Gewichtskonstanz. Das Abkühlen und Wägen erfolgte täglich nach der anfangs beschriebenen Methode.

Die Spezifikation schreibt vor, daß die Gewichtsbestimmungen so lange zu wiederholen sind, bis der Gewichtsverlust eines jeden Gläschens nicht mehr als 0,5 mg in 24 Stunden beträgt. Es ergab sich, daß die Werte der Wägungen zwar in den ersten Tagen abfielen, was auf die zunehmende Austrocknung der Gläser zurückzuführen ist, dann jedoch plötzlich wieder anstiegen und danach schwankend blieben. Eine ausreichende Erklärung dieser Erscheinung konnte nicht gefunden werden. Grundsätzlich wurden 10 Wägungen durchgeführt. War eine Gewichtskonstanz innerhalb der 0,5 mg-Grenze erreicht, so wurde als Endergebnis der geringste Wert genommen.

Die Oberfläche der aus dem Wasser entfernten Prüfkörper war bei drei Silikatzementen einwandfrei. Nur Omnifil zeigte bei allen Konsistenzen Blasen, Kristalle und Spalten. Die Löslichkeit der verschiedenen Konsistenzen der Zemente ergab sich aus dem Anfangs- und Endgewicht der Gläser und aus dem Gewicht der Prüfkörper. Die Differenz zwischen dem End- und Anfangsgewicht der Gläschen, dividiert durch das

Gewicht der Probe, mit 100 multipliziert, stellte die Löslichkeit in Prozent dar. Als definitive Löslichkeit wurde der Durchschnitt der beiden Werte angegeben, die bei den doppelten Tests ermittelt wurden.

c. Ergebnis

In Abbildung 2 sind die Ergebnisse der Löslichkeitstests dargestellt. Wie bei den Druckfestigkeitsprüfungen ergeben auch hier Achatit biochromatic, MQ und Super-Syntrex ein einheitliches Bild. Mit Ausnahme der dünnsten Konsistenz von Super-Syntrex, die einen hohen Löslichkeitswert erreicht, (5,18%), verlaufen die drei Kurven nahezu parallel.

Bei Zunahme des Pulveranteils ergibt sich ein rascher Abfall der Löslichkeit. Das Flacherwerden der Kurven bei weiter steigender Pulvermenge zeigt, daß die Löslichkeit weiter abnimmt, jedoch nicht in dem Maße wie es anfangs der Fall war.

Bei Verwendung der größtmöglichen Pulvermenge ergibt sich bei Achatit biochromatic und Super-Syntrex ein leichtes Ansteigen der Löslichkeit, während sie bei MQ und Omnifil weiter abfällt. Omnifil weist eine extrem hohe Löslichkeit auf; es erfüllt auch in dieser Beziehung nicht die Bedingungen der Spezifikation, die als höchsten zulässigen Wert eine Löslichkeit von 1 % vorschreiben. Erst mit einer Pulvermenge von 1,50 g wird dieser Wert erreicht. Eine solche Mischung ist jedoch zu trocken und bröcklig und daher klinisch nicht verwendbar.

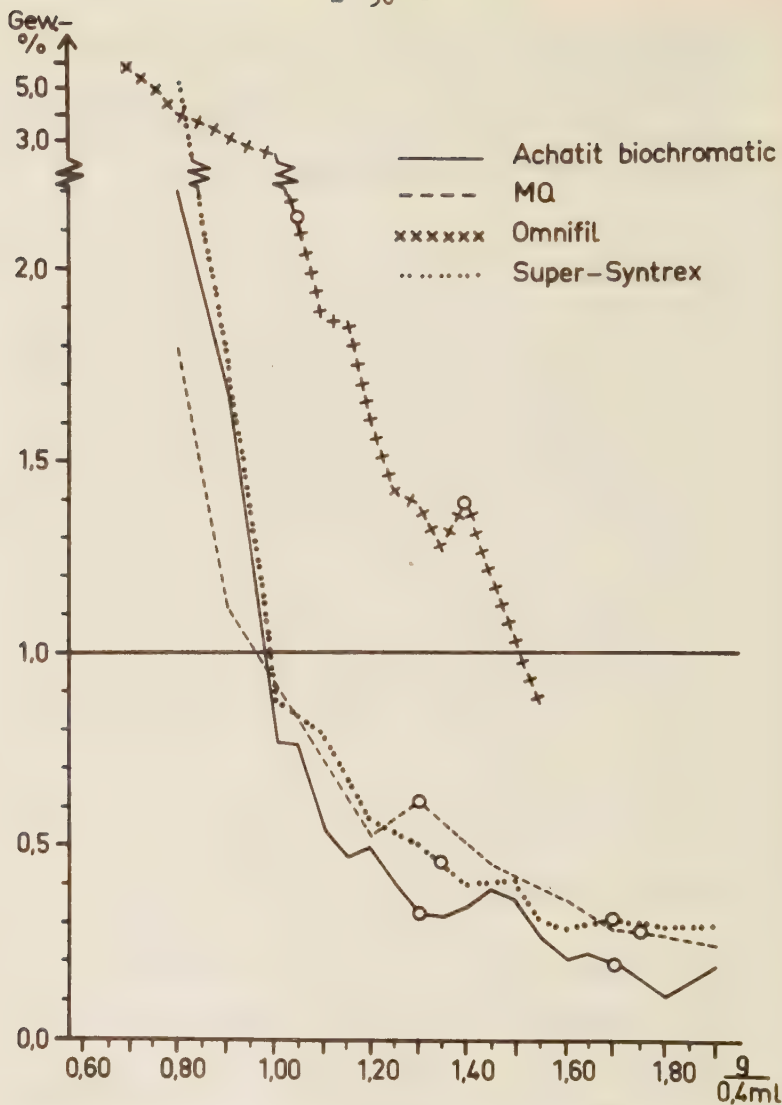


Abb. 2

Löslichkeit in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis
(Zulässiger Höchstwert nach F.D.I.-Spezifikation Nr.5: 1 Gew.-%)

○—○ = Bereich der klinisch verwendbaren Konsistenzen
(Minimal- und Maximalwert)

IV Diskussion der Ergebnisse

Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse zeigt bei der D r u c k f e s t i g k e i t s p r ü f u n g (Abbildung 1) eine auffällig lokalisierte Unregelmäßigkeit im Kurvenverlauf. Nachdem die Druckfestigkeit zunächst laufend ansteigt, schwankt sie um etwa 200 kp/cm^2 im Gipfelbereich und fällt dann wieder zu niedrigen Werten ab. Diese Schwankungen der Druckfestigkeit zeigen sich innerhalb der möglichen Verarbeitungsbreite, nämlich bei einem Pulveranteil von 1,30 g bis 1,75 g zu 0,40 ml Flüssigkeit. Im Bereich der sehr dünnen und der sehr festen Konsistenzen dagegen ist ein gleichmäßiges Ansteigen bzw. Abfallen der Werte zu sehen.

Die Erklärung dieses Phänomens liegt wohl in dem von KLEIN-SORGEN (24) geprägten Begriff des "persönlichen Moments" beim Anmischen eines Zements. Alle Prüfkörper werden mit der Hand angemischt. Wenn auch die genaue Mischtechnik durch die Spezifikation festgelegt ist, spielen doch eine Reihe von unkontrollierbaren Momenten, wie Handhabung des Spatels, Anmischdruck, Stopfdruck und der durch das Festziehen der Schraubzwinge ausgeübte Druck bei der Herstellung der Prüfkörper eine Rolle. Nicht faßbar sind ferner die durch eingeschlossene Luftblasen im Innern entstandenen Hohlräume bei äußerlich unbeschädigten Prüfkörpern, die zu einer Reduzierung der Druckfestigkeit führen können. Die dünnen Konsistenzen lassen sich dagegen durch den geringen Pulveranteil leichter und intensiver in der zur Ver-

fügung stehenden Zeit durchspateln. Es wäre möglich, daß dadurch eine gleichbleibendere "Prüfkörperproduktion" gewährleistet ist.

Die über die Verarbeitungsbreite hinausgehende Vermehrung des Pulveranteils erfordert die Anwendung eines hohen Anmisch- und Stopfdrucks, dennoch war durch den Pulverüberschuß eine zunehmende Inhomogenität der angerührten Masse festzustellen; sie wurde bröcklig und zeigte deutlich nebeneinander ausreichend und unzulänglich mit Flüssigkeit benetzte Pulveranteile. In gleichem Maße, in dem der Zement trockener und krümeliger wurde, sank die Druckfestigkeit.

Im Hinblick auf die zahnärztliche Verwendung des Silikat-zements sind daraus Konsequenzen zu ziehen. Die extrem pulverreichen Zementmischungen können nicht in der Praxis verwandt werden, da sie zwar noch die Herstellung von Prüfkörpern, nicht aber die Applikation in eine Kavität erlauben. Ebenso haben die extrem dünnen Mischungen, die vom Spatel tropfen, keine klinische Anwendungsmöglichkeit. Die zur Verwendung kommenden Konsistenzen (1,30 g bis 1,75 g) erfüllen bei den Materialien Achatit biochromatic, MQ und Super-Syntrex die Forderungen der Spezifikation, trotz der erwähnten Schwankungen. Die Feststellung: Je mehr Pulver in eine gegebene Flüssigkeitsmenge eingebracht werden kann, innerhalb bestimmter Grenzen, umso größer ist die Druckfestigkeit, wird durch diese Untersuchung bestätigt. Es zeigt sich aber gleichzeitig die Labilität der Druckfestigkeitswerte durch individuelle Unwägbarkeiten bei der Verar-

beutung, selbst bei Einhaltung gleicher äußerer Bedingungen. Dieses Resultat spricht für die mechanisch anmischbaren Zemente, bei denen die genannten Nachteile, wenigstens beim Anmischen, fortfallen und denen in Zukunft wahrscheinlich immer größere Bedeutung zukommen wird.

Die Ergebnisse der L ö s l i c h k e i t s u n t e r - s u c h u n g e n (Abbildung 2) sind in dem Satz zusammenzufassen: Je größer der Pulveranteil in einer Silikatzementmischung ist, umso geringer ist die Löslichkeit. Im Gegensatz zur Druckfestigkeit, die nach Erreichen eines Maximums wieder niedriger wird, verringert sich die Löslichkeit kontinuierlich und nähert sich asymptotisch einem Minimalwert. Der Löslichkeitsanstieg von Achatit biochromatic um 0,08 % und Super-Syntrex um 0,02 % bei dem höchsten Pulveranteil liegt wohl im Bereich der eingehend besprochenen Unregelmäßigkeiten während der Prüfkörperherstellung.

Dieses Resultat bestätigt die Untersuchungen von DREYER-JØRGENSEN (9), KETTERL (21) sowie NORMAN, SWARTZ und PHILLIPS (30,31) über die Löslichkeit bei verschiedenem Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis. Dazu ist einschränkend zu sagen, daß diese Autoren nicht die extrem festen Mischungen verwandten, die in vorliegender Arbeit untersucht wurden.

Eine g e g e n t e i l i g e M e i n u n g vertritt zum Beispiel:

HOCHSTRASSER (20), der die Korrosionsresistenz von Silikatzementen untersuchte und Super-Syntrex verwandte: er schreibt: "Die Korrosion der Silikatfüllungen ist umso ge-

ringer, je mehr Pulver eingemischt wurde. Die geringste Korrosion resultiert aus der Mischung mit 0,4 g Pulver mit 0,1 ml Säure. Die Mischung mit 0,45 g Pulver ergibt bereits wieder verstärkte Korrosion. Mit 0,45 g Pulver ist es kaum möglich, in 80 sec. eine homogene Mischung zu erzielen".

DRESSLER (8) erklärt die gegenüber Achatit biochromatische gesteigerte Löslichkeit von Silicap: "Die Löslichkeit, geprüft nach den amerikanischen Angaben, ist etwas vergrößert, was zu erwarten war, weil mehr Pulver eingemischt ist".

Diese Ergebnisse entsprechen nicht den eigenen Untersuchungen. Wird die Gel-Matrix für die Löslichkeit der Silikatzemente verantwortlich gemacht, so muß ihre Reduzierung durch Verwendung immer größerer Pulvermengen auch zu ständig abfallenden Löslichkeitswerten führen.

Das ist durch vorliegende Untersuchung bestätigt.

"Es ist interessant festzustellen, daß die Löslichkeit bei zunehmender Pulvermenge absinkt und schließlich ein Minimum erreicht, nach dem der Zement wieder löslicher wird"; zu diesem Resultat kommen SKINNER-PHILLIPS (40) auf Grund einer von CORRÊA 1955 durchgeführten Untersuchung (Abbildung 3). Die Löslichkeit und Druckfestigkeit eines nicht näher bezeichneten Silikatzements wurden bei verschiedenen Konsistenzen geprüft. Es lag daher nahe, eine Gegenüberstellung der in der eigenen Untersuchung gefundenen Werte (Abbildung 4, 5, 6, 7) mit denen von CORRÊA vorzunehmen.

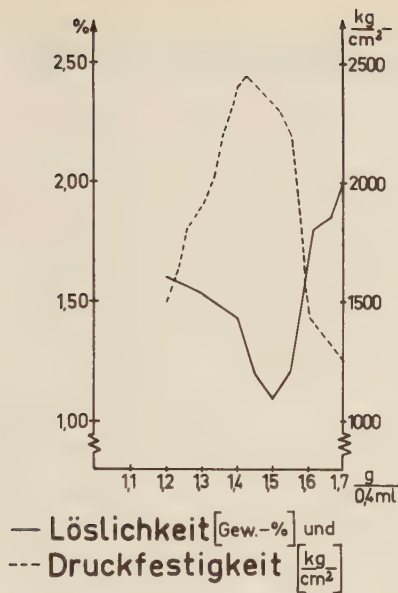


Abb. 3

Druckfestigkeit und Löslichkeit eines Silikatzements
bei verschiedenem Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

Aus: SKINNER - PHILLIPS (40)

Die von CORRÊA zur Prüfung verwandten Konsistenzen (1,20 g bis 1,70 g) entsprechen etwa den eigenen klinisch verwendbaren Mischungsverhältnissen (1,30 g bis 1,70 g). Die von CORRÊA ermittelte Druckfestigkeit erreicht bei vermehrter Pulvermenge rasch ein Maximum, fällt jedoch bei weiterer Pulverzugabe ebenso rasch zu einem Minimum ab. Dagegen weisen die eigenen Prüfungsergebnisse eine kontinuierliche Zunahme der Druckfestigkeit und, vor dem Abfall auf ein Minimum, ein relativ gleichmäßiges Verharren um Maximalwerte auf. Diese Maximalwerte sind niedriger (2000 kp/cm²) als die der amerikanischen Untersuchung (2500 kp/cm²).

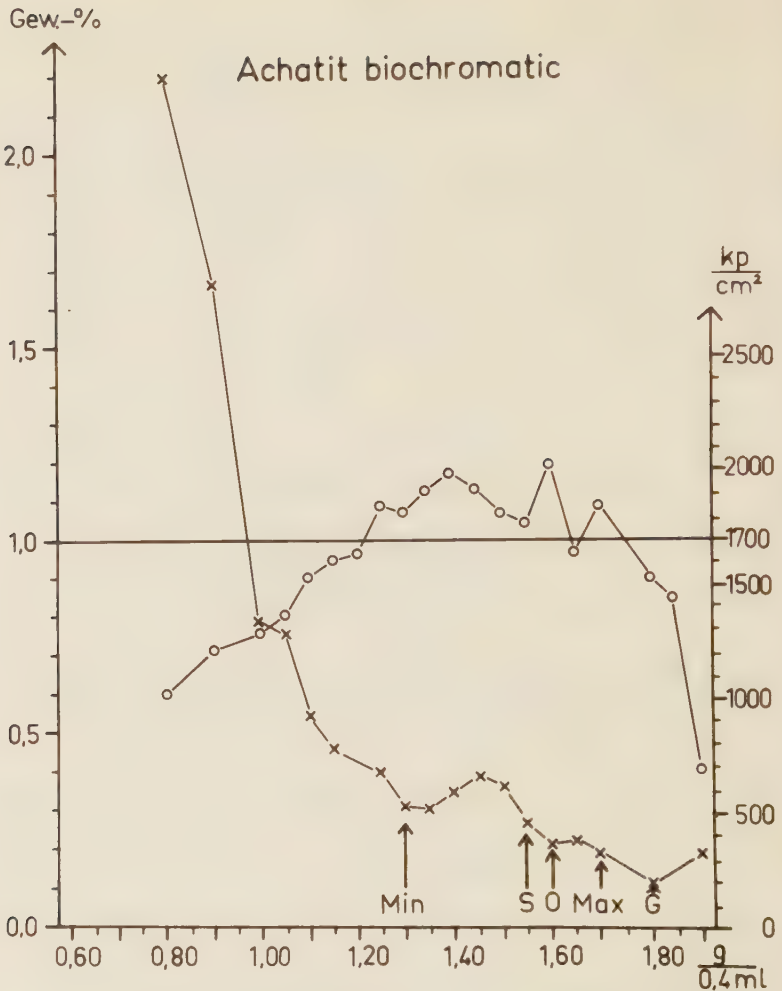


Abb. 4

Druckfestigkeit (o—o) und Löslichkeit (x—x) von Achatit biochromatic in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

Min = minimale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dünne Konsistenz

S = Pulvermenge für Standardkonsistenz

G = Pulvermenge nach Gebrauchsanweisung

O = Pulvermenge für optimale Konsistenz

Max = maximale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dicke Konsistenz

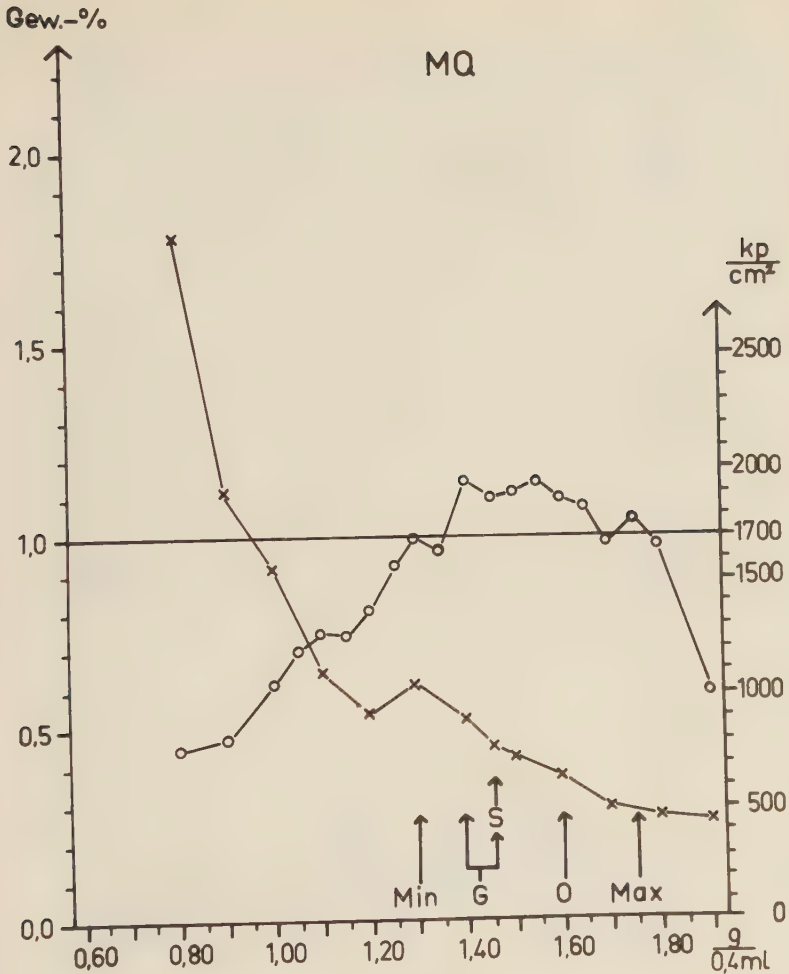


Abb. 5

Druckfestigkeit (o—o) und Löslichkeit (x—x) von MQ
in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

- Min = minimale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare
dünne Konsistenz
S = Pulvermenge für Standardkonsistenz
G = Pulvermenge nach Gebrauchsanweisung
O = Pulvermenge für optimale Konsistenz
Max = maximale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare
dicke Konsistenz

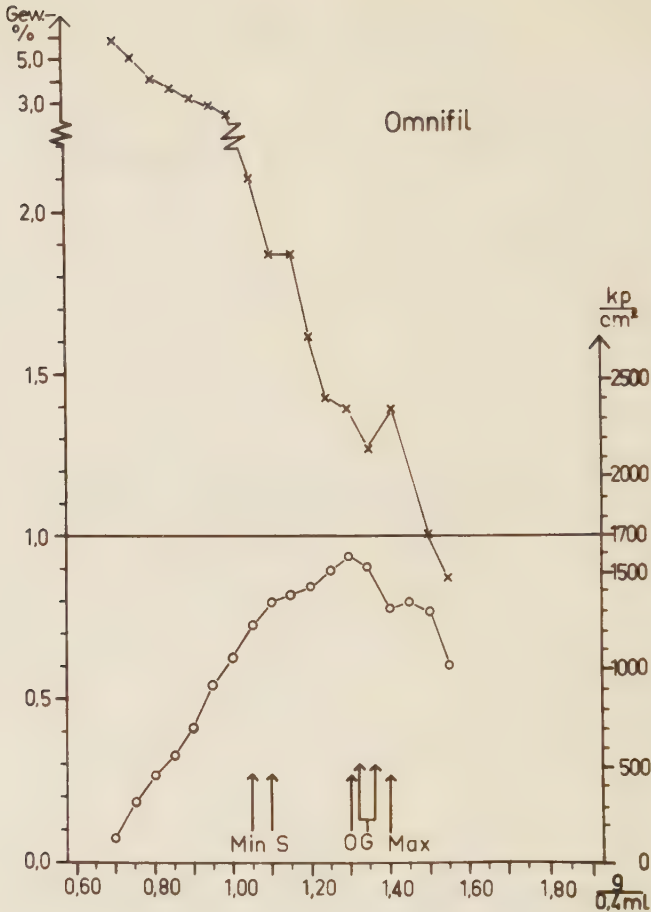


Abb. 6

Druckfestigkeit (o—o) und Löslichkeit (x—x) von Omnifil in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

- Min = minimale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dünne Konsistenz
 S = Pulvermenge für Standardkonsistenz
 G = Pulvermenge nach Gebrauchsanweisung
 O = Pulvermenge für optimale Konsistenz
 Max = maximale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dicke Konsistenz

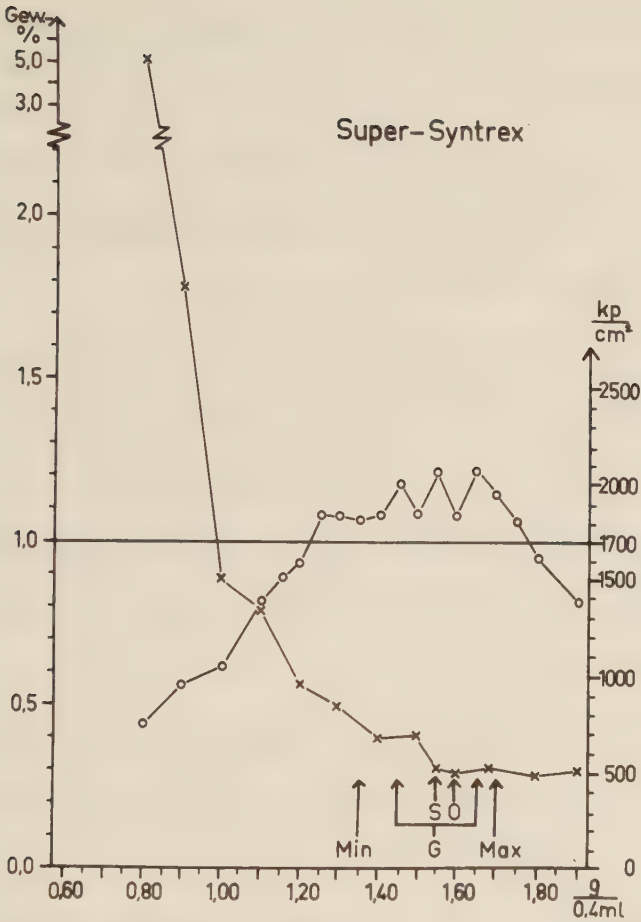


Abb. 7

Druckfestigkeit (o—o) und Löslichkeit (x—x) von Super - Syntrex in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

Min = minimale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dünne Konsistenz

S = Pulvermenge für Standardkonsistenz

G = Pulvermenge nach Gebrauchsanweisung

O = Pulvermenge für optimale Konsistenz

Max = maximale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dicke Konsistenz

CORRÉA stellte bei der Prüfung der Löslichkeit fest, daß sie bei zunehmendem Pulveranteil geringer wird, ein Minimum erreicht, um dann bis zu einem Maximalwert anzusteigen. Dieser Kurvenverlauf steht im Gegensatz zu den eigenen Ergebnissen: Alle vier Silikatzemente zeigen bei steigender Pulvermenge eine weitere Löslichkeitsabnahme. Das Optimum liegt in der Untersuchung von CORRÉA bei 1,1 %; in der eigenen bei 0,3 %.

Der maximale Druckfestigkeitswert ergibt sich in Abbildung 3 bei einer Pulvermenge von 1,40 g; die minimale Löslichkeit bei 1,50 g. Die jeweils optimalen Werte ließen sich also nicht mit dem gleichen Mischungsverhältnis erzielen. Das entspricht den eigenen Ergebnissen.

Auffällig ist in der Untersuchung von CORRÉA die geringe Variationsbreite der Konsistenzen, bei denen optimale Löslichkeits- und Druckfestigkeitswerte erzielt werden. Sie beträgt nur ca. 0,1 g (von 1,45 g bis 1,55 g) bei der Löslichkeit und ca. 0,15 g (von 1,35 g bis 1,50 g) bei den Druckfestigkeitsversuchen. Ein Vergleich mit Abbildung 4 (Achatit biochromatic), 5 (MQ) und 7 (Super-Syntrex) zeigt dagegen eine Verarbeitungstoleranz von 0,4 g Pulver (von 1,30 g bis 1,70 g).

Bei diesen Konsistenzen, die den klinisch zur Verwendung kommenden Mischungen entsprechen (Tabelle 1), werden Druckfestigkeits- und Löslichkeitswerte erreicht, die oberhalb der durch die Spezifikation Nr. 5 festgesetzten Mindestanforderungen liegen. Das bedeutet, daß die drei Materialien:

Achatit biochromatic (Abbildung 4), MQ (Abbildung 5) und Super-Syntrex (Abbildung 7) auch dann noch die Anforderungen der Spezifikation erfüllen, wenn sie dünner angerührt werden, als es der "Standardkonsistenz" entspricht. Weniger als 1,30 g Pulver zu 0,40 ml Flüssigkeit wird auch der Zahnarzt nicht verwenden, der mit einer angemischten Portion Silikatzement mehrere Füllungen legen und daher durch eine dünnere Mischung eine längere Abbindezeit erreichen will.

Omnifil (Abbildung 6), das bei steigender Pulvermenge die Tendenz der drei übrigen Silikatzemente zeigt, nämlich Druckfestigkeitssteigerung und Löslichkeitsverringern, entspricht nicht den Anforderungen der Spezifikation. Alle Druckfestigkeitswerte liegen unter der Mindestanforderung (1700 kp/cm^2); der empfohlene Minimalwert der Löslichkeit (1 Gewichts-%) wird erst bei nicht mehr anwendbaren, festen Konsistenzen erreicht.

Die der Spezifikation zu Grunde gelegte "Standardkonsistenz" stellt ein Mischungsverhältnis dar, das 1938 in den USA bei einem Test mit praktizierenden Zahnärzten als durchschnittlich verwandte Konsistenz gefunden wurde (34). Dieses Mischungsverhältnis kommt wohl auch heute in deutschen zahnärztlichen Praxen am häufigsten zur Anwendung. Es ist also durchaus sinnvoll, daß die Minimalanforderungen an einen zahnärztlichen Zement von der "Standardkonsistenz" erfüllt werden sollen.

Andererseits zeigen Abbildung 4, 5, 7 eine deutliche Verbesserung der Druckfestigkeits- und Löslichkeitswerte bei

Gebrauch einer festeren Konsistenz. Es sollte daher zum Anteigen einer Silikatzementmischung soviel Pulver verwendet werden, wie es die Verarbeitbarkeit zuläßt.

Werden Druckfestigkeits- und Löslichkeitswerte der einzelnen Fabrikate bei denselben Konsistenzen miteinander verglichen (Abbildungen 4, 5, 6, 7), so ergeben sich keine Übereinstimmungen der optimalen Werte. Während die geringste Löslichkeit bei nicht mehr praktikablen festen Konsistenzen erreicht ist, liegt die höchste Druckfestigkeit im Bereich der optimalen Mischungen.

Zur Durchführung der Versuche wurde die Pulvermenge der Zementmischungen um jeweils 0,05 g variiert. Die schon erwähnten individuellen Unregelmäßigkeiten bei der Prüfkörperherstellung lassen jedoch diese Veränderung der Konsistenz als zu gering erscheinen; die Charakteristik der Kurven wäre deutlicher mit Schritten von 0,1 g zu 0,1 g zu zeigen.

C. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden vier Silikatzemente auf Druckfestigkeit und Löslichkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Pulver-Flüssigkeits-Verhältnissen untersucht. Die Prüfungen erfolgten nach den Vorschriften der F.D.I.-Spezifikation Nr. 5 für Silikatzement. Unter den zur Untersuchung gelangten Fabrikaten entsprachen drei den werkstoffkundlichen Forderungen der Spezifikation, ein Zement (Omnifil) erreichte die geforderte Norm nicht. Ein Silikatzement (Achatit biochromatic) war ein sogenannter faserarmerter Zement. Es handelte sich um die Fabrikate:

Achatit biochromatic	(Vivadent)
MQ	(S.-S.-White)
Omnifil	(Jota)
Super-Syntrex	(De Trey)

Folgende Ergebnisse wurden ermittelt:

Die D r u c k f e s t i g k e i t s p r ü f u n g ergibt bei zunehmendem Pulveranteil einen Anstieg der Festigkeit bis zu einem optimalen Wert. Weitere Pulverzugabe führt zum Abfall der Druckfestigkeit. Diese äußerst festen Konsistenzen sind jedoch nicht praxisüblich.

Die klinisch zur Verwendung kommenden Konsistenzen zeigen Druckfestigkeitsschwankungen, die durch individuelle Varianten beim Anmischen von Hand bedingt sind.

Die Ergebnisse der L ö s l i c h k e i t s p r ü f u n -
g e n stimmen mit denen der Druckfestigkeitsprüfung nicht
überein.

Je mehr Pulver zur Herstellung der Prüfkörper verwandt
wird, umso **geringer** ist die Löslichkeit. Ein Ansteigen der
Löslichkeit bei sehr festen gerade noch herstellbaren Kon-
sistenzen wird n i c h t beobachtet.

Die Forderung, bei Verwendung von Silikatzement soviel Pul-
ver wie möglich in die Flüssigkeit einzubringen, hat ihre
Berechtigung. Das Optimum, maximale Druckfestigkeit und mi-
nimale Löslichkeit ist jedoch nicht in einem bestimmten
Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis zu vereinen. Es lassen sich
nur Mischungsverhältnisse angeben, die die bestmögliche
Kombination hoher Druckfestigkeits- und geringer Löslich-
keitswerte darstellen. Sie betragen bei Achatit biochroma-
tic, MQ und Super-Syntrex 1,60 g Pulver zu 0,40 ml Flüssig-
keit. Sie entsprechen den teigig-festen, beim Anmischen als
optimal gefundenen Mischungen (Tabelle 1).

Omnifil erreicht den nach der Spezifikation empfohlenen
Minimalwert für die Löslichkeit erst bei nicht mehr anwend-
baren, festen Konsistenzen; den Minimalwert für die Druck-
festigkeit überhaupt nicht.

Die in der F.D.I.-Spezifikation empfohlene Standardkon-
sistenz ist eine praxisübliche Mischung, ihre Werte für
Druckfestigkeit und Löslichkeit bleiben jedoch hinter dem
erreichbaren Optimum zurück.

D Literaturnachweis

- 1) AMERICAN DENTAL ASSOCIATION: Guide to Dental Materials
Chicago 1966 3. Auflage
- 2) BOCK, B.: Klinische Nachuntersuchungen
von Silikat-zementfüllungen
Med.Diss.Berlin (FU), 1968
- 3) BRAUER, F.J.; WHITE, E.E.;
und BURNS, C.L.: Investigations to Reduce the
Solubility of Silicate Ce-
ments
J.Dent.Res. 37, 89(1958)
- 4) DAUSCH, H.: Die Löslichkeit und Färbbar-
keit von Silikat-zementen
Med. Diss. Berlin, 1940
- 5) DOLDER, E.: Physikalische Eigenschaften
des Silikat-zements und
schnellhärtenden Kunststoffes
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 12,
1 (1957)
- 6) DOMIN, H.F.: Experimentelle und klinische
Untersuchungen neuerer Sili-
kat-zemente
Med. Diss. Breslau, 1938
- 7) DRESSLER, H.: Vergleichende mechanisch-
physikalische Untersuchungen
von 10 Silikat-zementen
Med. Diss. Berlin (FU), 1964
- 8) -, -: Vergleichende mechanische Un-
tersuchung von maschinell und
handangemischten Silikatze-
menten
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 21,
1363 (1966)
- 9) DREYER-JØRGENSEN, K.: On the Solubility of Silicate
Cements
Acta odont. Scand. 21, 141
(1963)

- 10) EICHNER, K.: Die Silikat- und Silikophosphatzementfüllung
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 20,
541 (1965)
- 11) -, - : Zahnärztliche Werkstoffe in
klinischer Sicht
Dtsch. Zahnärztekalendar S.
34, 1965
- 12) -, - : Leitfaden zahnärztlicher
Werkstoffe
Berlinische V. 1967
- 13) -, - : Werkstoffkundliche Untersuchun-
gen und klinische Betrachtun-
gen zur Füllungstherapie mit
Zementen
Dtsch. Zahnärztekalendar S.92,
1966
- 14) EICHNER, K., LAUTENSCHLAGER, E.P., VON RADNOTH, M.:
Investigation Concerning the
Solubility of Dental Cements
J. Dent. Res. 47, 280 (1968)
- 15) FÉDÉRATION DENTAIRE
INTERNATIONALE: Spezifikation Nr. 5 für Sili-
katzement
Zahnärztl. Mitt. 57, 223 (1967)
- 16) FRITZ, W. und KETTERL, W.: Untersuchungen über Silikat-
zemente mit und ohne Gitter-
zusatz
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 21,
794 (1966)
- 17) HAHNE, D.: Mikrohärteprüfungen und Ober-
flächenänderungen bei den Si-
likatzementen "Achatit", "Su-
per-Syntrex" und den Kunst-
stoffen "P-Cadurit" und "Pala-
vit 55"
Med. Diss. Münster-Westf., 1966

- 18) HATTEMER, W.N.: Physikalisch-chemische Eigenschaften der neueren Füllungs-materialien und Güte der Füllung
Zahnärztl. Welt/Reform 58,
242 (1957)
- 19) HENNICKE, A.: Grundsätze bei der Untersuchung zahnärztlicher Werkstoffe vom Gesichtspunkt der Werkstoffforschung und der Alltagspraxis aus; unter Berücksichtigung des Dimensionsverhaltens besonders der Abform- und Modellmassen
Zahnärztl. Rdsch. 8, 289 (1960)
- 20) HOCHSTRASSER, A.O.: Anmischverfahren und Korrosionsresistenz von Silikatfüllungen, Reproduzierbarkeit der Methode im Mundhöhlenautomaten
Med. Diss. Zürich, 1961
- 21) KETTERL, W.: Die Silikatzementfüllung heute
Zahnärztl. Praxis 12, 157/169 (1961)
- 22) KIMMEL, K.: Normung und Gütespezifikation zahnärztlicher Hilfsmittel
Zahnärztl. Mitt. 56, 911 (1966)
- 23) KIRSCHSIEPER, S.: Mein Beitrag zur Frage der Prüfungsvorschriften für Silikat-zemente
Dtsch.zahnärztl.Zschr. 6, 770 (1951)
- 24) KLEINSORGEN: Aus der Praxis der Silikat-zemente
Dtsch.zahnärztl.Wschr. 12, 410 (1909)
- 25) KNAPPWOST, A.: Eigenschaften und Aufbau von Gitterwerkstoffen
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 2,
313 (1954)

- 26) KRÄMER, L.: Überblick über die Entwicklung der gebräuchlichen Füllungs-materialien und -methoden in der Zahnheilkunde
Med. Diss. Berlin (FU), 1964
- 27) MAEGLIN, B.: Die Silikatfüllung
Dtsch. Zahnärztebl. 14, 399 (1960)
- 28) MANLY, R.S., BAKER, C.F.,
MILLER, P.N., WELCH, F.E.:
The Effect of Composition of Liquid and Powder on the Physical Properties of Silicate Cements
J. Dent. Res. 30, 145 (1951)
- 29) NEUKOMM, P.: Löslichkeit, Druckfestigkeit und Porosität zahnärztlicher Zinkoxyphosphatzemente
Med. Diss. Zürich, 1953
- 30) NORMAN, R.D., SWARTZ, M.L.,
und PHILLIPS, R.W.: Studies on the Solubility of Certain Dental Materials
J. Dent. Res. 36, 977 (1957)
- 31) -, - : Additional Studies on the Solubility of Certain Dental Materials
J. Dent. Res. 38, 1028 (1959)
- 32) -, -: Studies on Film Thickness, Solubility, and Marginal Leakage of Dental Cements
J. Dent. Res. 42, 950 (1963)
- 33) PEYTON, F.A., ANTHONY, D.H.,
ASGAR, CHARBENEAU, G.T.,
CRAIG, R.G., MYERS, G.E.: Restorative dental materials
Saint Louis 1964
The C.V. Mosby Company

- 34) PAFFENBARGER, G.C.,
SCHOONOVER, I.C. und
SOUDER, W.: Dental Silicate Cements: Physical and Chemical Properties and a Specification
J.Amer. Dent. Ass. 25, 32 (1938)
- 35) PAFFENBARGER, G.C.: Silicate Cement: an investigation by a Group of Practicing Dentists under the Direction of the A.D.A. Research Fellowship at the National Bureau of Standards
J.Amer. Dent. Ass. 27, 1611 (1940)
- 36) PAFFENBARGER, G.C.,
SWANEY, A.C., SCHOONOVER, I.C. und DICKSON, G.: American Dental Association Specification Nr. 9 for Dental Silicate Cement: First Revision, Effective Juli 1, 1950
J.Amer. Dent. Ass. 40, 186 (1950)
- 37) REHBERG, H.J.: Kritische Betrachtungen zu Forderungen an zahnärztliche Materialien
Zahnärztl. Mitt. 58, 845 (1968)
- 38) RIETHE, P. und SCHULZ, A.: Vergleichende Untersuchungen an Silikatzementen mit und ohne Faserzusatz
Zahnärztl. Welt/Reform 66, 178 (1965)
- 39) SCHNELL, H.: Vergleichende Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von zahnärztlichen Silikatzementen mit und ohne Gitterkomponente und von selbsthärtenden Kunststoffen
Med. Diss. Zürich, 1957
- 40) SKINNER, E.W.,
PHILLIPS, W.: The Science of Dental Materials
Philadelphia and London 1960
- 41) VIOHL, J.: Die F.D.I.-Spezifikationen - Erprobte Prüfungsvorschriften
Zahnärztl.Rdsch. 76, 193 (1967)

- 42) VIOHL, J.: 13 Deutsche Silikatzeemente,
untersucht nach der F.D.I.-
Spezifikation Nr. 5
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 22,
307 (1967)
- 43) -, - : Welche Silikatzeemente können
dem Zahnarzt nach der F.D.I.-
Spezifikation Nr. 5 empfohlen
werden?
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 23,
224 (1968)
- 44) WEIKART, P.: Zur Frage der Prüfungsvor-
schriften für zahnärztliche
Werkstoffe
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 4,
1550 (1949)
- 45) -, - : Zur Prüfung von Zahnzementen
auf ihre Festigkeit
Dtsch. zahnärztl. Zschr. 6, 30
(1951)

Herrn Professor Dr. E I C H N E R möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Überlassung des Themas und die großzügige Unterstützung meiner Arbeit aussprechen.

Herr Dr. V I O H L stand mir mit wertvollen Anregungen und Erfahrungen zur Seite, ihm gilt mein besonderer Dank.

Auch die Herren S C H M I D T und N A S E W A N D aus der Bundesanstalt für Materialprüfung, Abteilung für mechanisch-technologische Prüfung der Metalle, (Leiter: Dr. HELMS), waren mir in dankenswerter Weise bei der praktischen Durchführung der Versuche behilflich.

=====

E Lebenslauf

Am 22. Dezember 1935 wurde ich als Tochter des Arztes Dr. Hans Meyer und seiner Ehefrau Anna, geb. Lubasch, in Berlin geboren.

Hier wurde ich 1942 eingeschult, wechselte durch Kriegswirren, wie Evakuierung und Flucht jedoch oft die Grundschule, bis ich 1947 wieder nach Berlin zurückgekehrt, die Bertha-von-Suttner-Oberschule in Berlin-Reinickendorf besuchte. Dort bestand ich im Frühjahr 1956 die Reifeprüfung und begann an der Freien Universität Berlin Psychologie zu studieren. Nach drei Semestern mußte ich mein Studium wegen längerer Krankheit abbrechen.

Danach half ich bis zum Tode meines Vaters im Februar 1961 in seiner ärztlichen Praxis.

Im W.S. 1961 begann ich das Studium der Zahnheilkunde an der Freien Universität Berlin, wo ich 1964 das Physikum und im Sommer 1967 das Staatsexamen ablegte.

Meine Dissertation begann ich im Oktober 1967.

Seit August 1968 bin ich als Assistentin in der Poliklinik und Klinik für Zahn-,Mund- und Kieferkrankheiten der Freien Universität Berlin tätig.

